

DE2339519

Publication Title:

VERFAHREN ZUM VERESTERN VON ACRYLSAEURE MIT ALKANOL

Abstract:

Abstract not available for DE2339519 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

51

Int. Cl.:

C 07 c, 69/54

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 o, 21

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 339 519

Aktenzeichen: P 23 39 519.9

Anmeldetag: 3. August 1973

Offenlegungstag: 14. Februar 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 3. August 1972

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 277532

54

Bezeichnung: Verfahren zum Verestern von Acrylsäure mit Alkanol

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Celanese Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Abitz, W., Dr.-Ing.; Morf, D. F., Dr.;
Brauns, H.-A., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Horlenko, Theodore; Fisher, Gene Jordan; Aguilo, Adolfo;
Corpus Christi, Tex. (V.St.A.)

ORIGINAL INSPECTED

409 807/1155

12/90

Patentanwälte
Dr. Ing. Walter Abitz
Dr. Dieter F. Morf
Dr. Hans-A. Brauns
8 München 86, Pienzenauerstr. 28

2339519

3. August 1973
c-5253

CELANESE CORPORATION

522 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10036, V.St.A.

Verfahren zum Verestern von Acrylsäure mit Alkanol

Es sind viele Verfahren bekannt, bei denen monomere Acrylatester durch Umsetzen von Acrylsäure mit einem Alkohol synthetisiert werden, typischerweise in Gegenwart eines Veresterungskatalysators, der normalerweise eine Mineralsäure (wie Phosphor- oder Schwefelsäure) oder eine Sulfonsäure ist. Die Veresterung wird typischerweise bei erhöhter Temperatur, z. B. von etwa 100°C , durchgeführt, die man aber so lenkt, dass sie unter einer bestimmten oberen Grenze (in der Größenordnung von 130°C) liegt, um zu vermeiden, dass der Acrylat-Teil während des Veresterungsprozesses einer Polymerisation des Vinyltyps unterliegt. Durch Lenkung der Temperatur innerhalb ungefähr dieser Grenzen und auch durch Aufrechterhaltung einer Wirkkonzentration eines zweckentsprechenden Inhibitors gegen Polymerisationen des Vinyltyps in der Veresterungszone ist es möglich, hohe Ausbeuten an dem gewünschten, monomeren Acrylatester ohne oder mit höchstens geringen Schwierigkeiten auf Grund von Polymerisation des Vinyltyps zu erzielen.

409807/1155

Selbst bei der Anwendung der Reaktionstemperatur-Lenkung und eines Polymerisationsinhibitors gibt es aber noch eine andere Ursache für chemische Ineffizienz wie auch für Abfallprobleme, nämlich die Bildung kleiner, aber signifikanter Mengen esterartiger Oligomere, die einen Acrylsäure-Teil und auch typischerweise einen Teil des Alkohols enthalten, mit dem die Acrylsäure verestert wird. Diese Oligomere können erhebliche Mengen an Acrylsäure, wie bis zu ungefähr 20 % der gesamten, bei der Veresterungsreaktion verbrauchten Acrylsäure, aufnehmen. Sie führen über den unerwünschten Verlust an Acrylsäure (und an Alkohol) hinaus auch zu einem Arbeitsproblem, da sie schliesslich (wie durch Veraschen) beseitigt werden müssen. Sie wirken sich ferner dadurch auf die Acrylatester-Gewinnung (die typischerweise durch Destillation erfolgt), nachteilig aus, dass sie sich ohne kontinuierliche Entfernung aus dem Reaktionssystem in diesem ansammeln und dieses schliesslich mit einer schweren, hochsiedenden Flüssigkeit füllen, aus der der Acrylatester zunehmend schwieriger gewinnbar ist.

Es besteht somit ein Bedarf an einem Verfahren, mit dem entweder die Bildung dieser Oligomere verhindert wird oder aber eine Umwandlung derselben in irgendeine verwertbare Form erfolgt.

Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Umwandlung der oben beschriebenen Acrylatoligomere des Estertyps in Monomere zur Verfügung, die sich z. B. als Beschickung für die Herstellung von monomeren Acrylatestern verwenden lassen. Sie macht speziell eine verbesserte Acrylsäure-Veresterung verfügbar, bei der oligomere Nebenprodukte des Estertyps in ein Produkt übergeführt werden, das Acrylat-Monomere oder einer Mischung von Acrylat-Monomeren und eines Alkanols enthält und dann im Kreislauf als Beschickung zur Umwandlung in weitere Anteile an monomeren Acrylatester zu dem Veresterungsprozess zurückgeführt wird. Weitere Vorteile und

Zweckangaben der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Gemäss der Erfindung werden die während der Veresterung von Acrylsäure mit einem Alkohol gebildeten, oligomeren Nebenprodukte des Estertyps in Gegenwart eines Materials, das einen Inhibitor gegen Polymerisation des Vinyltyps darstellt, auf eine Temperatur von mindestens etwa 180° C erhitzt und begrenzte Zeit, während der bei der erhöhten Temperatur die Oligomeren einem thermischen Abbau unter Bildung eines Produktes unterliegen, das verwertbare Monomere enthält, wie sie ursprünglich in dem Veresterungssystem vorliegen, z. B. Acrylsäure, Alkohol und der monomere Acrylatester des Alkohols, auf dieser Temperatur gehalten. Diese Behandlung führt überraschenderweise kaum zur Bildung schwer handhabbarer, teeriger Rückstände, wie man sie üblicherweise als Folge eines Erhitzens von Acrylaten oder der Oligomeren (die als solche selbst nach den Oligomerisationsreaktionen reaktive Bestandteile enthalten) erwarten sollte.

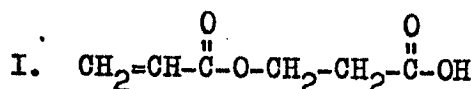
Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das Verfahren gemäss der Erfindung bei der Oligomermischung angewandt, die als Rückstand in einer Destillations-Reaktionsvorrichtung anfällt, in welcher ein Alkohol mit Acrylsäure zur Bildung des entsprechenden Acrylatesters verestert wird. Bei dieser Ausführungsform zieht man den oligomeren Rückstand von der Destillationsvorrichtung ab, erhitzt ihn wie oben beschrieben, um die in ihm enthaltenen Oligomeren in monomere Acrylsäure (oder eine Acrylsäure und Acrylatmonomeres enthaltende Mischung) zu überführen, und führt das anfallende, monomerhaltige Produkt dann zu der Destillations-Reaktionsvorrichtung zur weiteren Umwandlung in Acrylatester oder Abdestillation des bei der Wärmebehandlung gebildeten Acrylatesters zurück. Im Ergebnis erhält man eine wesentliche Steigerung des chemischen Wirkungsgrades der Veresterungsreaktion und eine Verminderung der Bildung von oligomeren

Rückstand, der sonst nur von geringem Wert oder wertlos wäre.

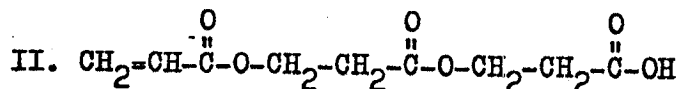
Die Erfindung ist nachfolgend im einzelnen und an Hand bevorzugter Arbeitsweisen beschrieben.

Die Acrylatoligomeren, mit denen die vorliegende Erfindung befasst ist, umfassen allgemein esterartige Verbindungen, die sich aus Acrylsäure im Verlaufe ihrer Veresterung mit einem Alkohol, typischerweise einem Alkanol mit 1 bis etwa 10 Kohlenstoffatomen, insbesondere einem niederen Alkanol mit bis zu etwa 8 Kohlenstoffatomen, einschliesslich besonders n-Butanol, bilden. Diese Oligomeren sind, wie schon erwähnt, esterartige Kondensationsprodukte (anstatt niedere Polymere des Vinyltyps) und bilden sich typischerweise im Verlaufe der nach bekannten Praktiken erfolgenden Veresterung von Acrylsäure mit einem Alkanol in Gegenwart eines Materials, das einen Inhibitor gegen Polymerisation des Vinyltyps darstellt. Es wird angenommen, dass im Vergleich mit Umesterungssystemen, in denen sich keine wesentliche Konzentration an der freien Säure ergibt, ihre Bildung für Systeme, in denen freie Acrylsäure vorliegt, z. B. Acrylsäure-Direktveresterungen, besonders charakteristisch ist.

Zu typischen, sich in solchen Fällen bildenden Acrylat-Oligomeren gehört mindestens ein Glied der folgenden Gruppe:
Acrylsäure-Dimeres:

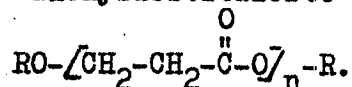


Acrylsäure-Trimeres:



III. Ester von I und II mit dem bei dem Veresterungsprozess eingesetzten Alkanol

IV. Alkoxysubstituierte Verbindungen der Formel:



Hierin ist R eine Alkylgruppe, die dem bei dem Veresterungsprozess eingesetzten Alkanol entspricht, und n eine ganze Zahl gleich 1 bis 10, typischerweise 1 bis 4.

Das bei der Veresterung eingesetzte und zu den oben beschriebenen Oligomeren einen Alkyl-Teil beisteuernde Alkanol braucht kein einfaches Alkanol zu sein, d. h. es kann auch ein alicyclischer Alkohol, wie Cyclohexanol, oder ein aromatisch substituierter Alkohol, wie Benzylalkohol, sein. Typischerweise jedoch werden beim Herstellen von monomeren Acrylatestern einfache Alkanole eingesetzt, und ihre Oligomer-Derivate sind normalerweise die Derivate, die technisch auftreten und daher für das vorliegende Verfahren speziell von Interesse sind.

Die Anwendbarkeit des vorliegenden Verfahrens zur Umwandlung der oben beschriebenen Oligomeren in technisch brauchbare Monomerprodukte ist nicht auf eine spezielle Natur des Veresterungsprozesses, als dessen Nebenprodukt die Oligomeren anfallen, beschränkt. Typischerweise jedoch werden Acrylat-Veresterungen bei Temperaturen zwischen etwa 90 und 130° C und in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators durchgeführt. Typischerweise wird der Katalysator in der flüssigen Veresterungs-Reaktionsmischung gelöst und von einem Glied der Gruppe Mineralsäuren und Sulfonsäuren, üblicherweise Schwefel- oder Phosphorsäure oder irgendeine der zahlreichen Sulfonsäuren gebildet. Die Sulfonsäuren, einschliesslich insbesondere p-Toluol-, Benzol- und Methylsulfonsäure, sind besonders von Wert und werden normalerweise in einer Konzentration von mindestens etwa 0,5 Gew.%, typischerweise von etwa 1 bis 3 Gew.%, eingesetzt.

Die Veresterung wird, wie oben erwähnt, normalerweise auch in

Gegenwart eines Materials durchgeführt, das einen Inhibitor gegen eine Polymerisation des Vinyltyps darstellt, um Produktverlust und Apparaturverschmutzung auf Grund einer Polymerisation des Vinyltyps der Acrylsäure und/oder des Acrylatesters zu vermeiden. Zu besonders geeigneten Polymerisationsinhibitoren gehören Hydrochinon, Phenothiazin und p-Methoxyphenol, aber das Verfahren gemäss der Erfindung ist auch zur Behandlung von oligomeren Nebenprodukten anwendbar, die bei Veresterungen unter Einsatz anderer Inhibitoren gegen Vinylpolymerisation anfallen.

Mit Ausnahme der Art des bei der Veresterung angewandten Reaktionssystems (dessen Beziehung zu dem Verfahren gemäss der Erfindung später erörtert ist), sind andere Details der Veresterungsreaktion für die vorliegende Erfindung nicht entscheidend. Z. B. ergibt sich die Bildung der oligomeren Nebenprodukte unabhängig davon, ob in dem Veresterungs-Reaktionsbehälter Acrylsäure oder Alkohol im stöchiometrischen Überschuss vorliegt. Der Veresterungsdruck ist nicht entscheidend, wenngleich man auch den Druck typischerweise hoch genug hält, damit in der Reaktionsvorrichtung eine Flüssigphase aufrechterhalten wird. Auch die Veresterungszeit ist nicht entscheidend; sie ist in jedem Falle lang genug, um genügend Zeit für eine wesentliche Überführung von Acrylsäure in monomeren Ester verfügbar zu haben, und mit der Bildung des Acrylatmonomeren ergibt sich auch immer die Bildung einer begrenzten Menge an oligomerem Material.

Apparaturmässig kann man für das Veresterungssystem einfache, beheizte Kessel verwenden (die typischerweise mit Rückflusskühlern versehen sind, mit denen die Reaktionstemperatur durch Kondensieren entwickelter Alkoholdämpfe und Rückführung des Kondensates zum Reaktionsbehälter gelenkt werden kann), wobei man diese normalerweise diskontinuierlich betreibt. Besonders geeignet für die Veresterung sind jedoch Destillations-Reaktionsvorrichtungen, die man diskontinuierlich oder, vorteil-

hafterweise, kontinuierlich betreibt. Eine typische Destillations-Reaktionsvorrichtung weist eine Destillierkolonne auf, die auf einen Reaktionsbehälter mit Reboiler oder einfachem Heizmantel aufgesetzt ist. Acrylsäure und Alkohol werden - wenn gewünscht, diskontinuierlich, vorzugsweise aber kontinuierlich - entweder in die Kolonne oder den Reaktionsbehälter neben Veresterungskatalysator und Polymerisationsinhibitor eingeführt. Nach der Normalarbeitsweise führt man mindestens einen Teil des Inhibitors in den Kolonnenkopf und in den Kühler wie auch in den eigentlichen Reaktionsbehälter ein. Das Acrylatmonomer-Produkt, typischerweise in Form des Wasser-Azeotrops oder Wasser-Alkanol-Ester-Azeotrops, wird vom Kolonnenkopf abgezogen, während der Kolonnenrückstand, der Hochsieder einschliesslich der Oligomeren umfasst, vom Kolonnenfuss kontinuierlich oder intermittierend zusammen mit angesammeltem Inhibitor und Veresterungskatalysator abgezogen wird.

Bei Durchführung der Veresterung in einer Reaktionsvorrichtung in Art eines einfachen Kessels gibt man Alkohol, Acrylsäure, Katalysator und Polymerisationsinhibitor normalerweise in einen beheizten, mit einem Kühler und einem Kondensatsammlersystem ausgestatteten Behälter ein. Mit dem Voranschreiten der Veresterungsreaktion werden Reaktionsprodukte, einschliesslich Acrylatmonomeren, aus dem Behälter abdestilliert, kondensiert und anschliessend erneut destilliert, um das Produkt-Acrylatmonomere von Wasser und überschüssigem Alkohol zu trennen. Am Schluss des Veresterungs-Reaktionszyklus verbleibt in dem Kessel ein oligomerhaltiger Rückstand, der qualitativ eine ähnliche Zusammensetzung wie der Rückstand hat, der bei der Durchführung der Reaktion in einer Reaktionsvorrichtung in Art einer kontinuierlich arbeitenden Destilliervorrichtung anfällt.

Der Reaktionsrückstand, der beim Einsatz einer kontinuierlich arbeitenden Reaktionsvorrichtung in Art einer Destilliervor-

richtung anfällt, enthält typischerweise ungefähr 20 bis 30 Gew.% Oligomere, 15 bis 35 Gew.% Acrylatmonomeres, 30 bis 45 Gew.% Acrylsäure, 3 bis 5 Gew.% freien Alkohol, 2 bis 3 Gew.% Veresterungskatalysator und 2 bis 3 Gew.% Polymerisationsinhibitor. Bei einem diskontinuierlich betriebenen Kessel enthält der Rückstand weniger freie Säure und mehr Ester. Naturgemäss ergeben sich in dieser Beziehung wesentliche Schwankungen in Abhängigkeit von dem Molekulargewicht des Alkohols, der Konzentration des angewandten Katalysators und Inhibitors und dem Grad, in dem von dem Rückstand flüchtige Komponenten abgestreift wurden (der Abstreifgrad ist im grossen und ganzen willkürlich wählbar, wobei das Verfahren gemäss der Erfindung dadurch einen relativ geringen Abstreifgrad ermöglicht, dass der Rückstand bei dem Verfahren gemäss der Erfindung wiedergewonnen wird und keinen definitiven Verlust bedeutet). Vorzugsweise streift man von dem Rückstand flüchtige Komponenten ab, bis er mindestens etwa 20 bis 30 Gew.% hochsiedende Acrylat-Oligomere der oben beschriebenen Arten enthält. Typischerweise enthält der Rückstand mindestens etwa 2 Gew.% Polymerisationsinhibitor (typischerweise Phenothiazin oder Hydrochinon) und etwa 2 Gew.% Veresterungskatalysator (typischerweise eine Alkyl- oder Arylsulfonsäure), was mehr als hinreichend ist, um Polymerisation des Vinyltyps zu verhindern, wenn der Rückstand dann gemäss der Erfindung einer Wärmebehandlung zur Überführung der in ihm enthaltenen Oligomeren in monomere Verbindungen unterworfen wird. Vorzugsweise enthält während der Wärmebehandlung das der Behandlung unterworfenene, oligomerhaltige Material Polymerisationsinhibitor in einer Konzentration von mindestens etwa 500 ppm. Eine Anwendung auch viel höherer Inhibitor-Konzentrationen ist ohne nachteilige Auswirkung. Zu typischerweise bei dem Veresterungsprozess verwendeten Polymerisations-Inhibitoren, die auch bei der Wärmebehandlung gemäss der Erfindung Verwendung finden können, gehören Hydrochinon, Phenothiazin und p-Methoxyphenol. Hydrochinon ist ein besonders geeigneter Inhibitor.

Bei der Anwendung der Erfindung auf die Umwandlung des Veresterungsrückstands in monomere Verbindungen, die sich anschliessend wieder als Beschickungsgut für die Veresterung einsetzen lassen, zieht man den Veresterungsrückstand vorteilhafterweise einfach vom Fuss der Veresterungs-Reaktionsvorrichtung ab und erhitzt diesen Rückstand, der den schon vorliegenden Veresterungskatalysator und Polymerisationsinhibitor enthält, begrenzte Zeit und vorzugsweise bei genügendem Druck, damit im wesentlichen das gesamte der Erhitzung unterliegende Material in der Flüssigphase gehalten wird, auf mindestens etwa 180° C. Wenn gewünscht, kann man eine gewisse Entspannungsverdampfung eintreten lassen, was aber nicht die bevorzugte Arbeitsweise darstellt; es ist in einem solchen Fall empfehlenswert, jegliche Dämpfe, die sich durch Entspannungsverdampfung bilden gelassen werden, in Gegenwart weiterer Anteile an einem Vinylpolymerisationsinhibitor unmittelbar wieder zu kondensieren. Vorzugsweise erhitzt man die Oligomeren in der Flüssigphase mindestens etwa 1 bis 2 Min. und vorzugsweise 2 bis 10 Min. auf eine Temperatur zwischen etwa 200 und 250° C. Die Umwandlung je Durchgang stellt natürlich eine positive Funktion der Temperatur und der Verweilzeit je Erhitzungsgang dar.

Während der Erhitzungsstufe wird das oligomerhaltige Material zumindest zum Teil in freie Acrylsäure und monomeren Acryl-ester umgewandelt. Beim thermischen Aufbrechen der Oligomeren gebildeter Alkohol wird zum grossen Teil sofort durch Reaktion mit der vorliegenden Acrylsäure in monomeren Ester übergeführt.

Obwohl das wärmebehandelte Produkt, wenn gewünscht, in seine verschiedenen Komponenten, wie monomere Ester, Alkohol, Acrylsäure und nicht umgewandelte Oligomere, zerlegt werden kann, z. B. durch Destillation, führt man das Material in besonders bevorzugter Weise als Beschickung für weitere Um-

wandlung in und Gewinnung von monomerem Acrylatester direkt zu der Veresterungsvorrichtung zurück. Man vermeidet hierdurch eine gesonderte Destillation dieses Materials und braucht auch keine Massnahmen zu ergreifen, um den Wärmebehandlungsprozess so genau zu lenken, wie es erwünscht wäre, wenn das Material nicht zur Veresterungsvorrichtung zurückgeführt würde. Es wird damit möglich, die Temperatur bei dem Wärmebehandlungsprozess in der jeweils zur Verhinderung einer sich fortsetzenden Ansammlung von oligomerem Verfahrensrückstand notwendigen Weise von Zeit zu Zeit einzustellen, während gleichzeitig ein wesentliches Fluktuieren der Umwandlung von Oligomeren pro Durchlauf durch die Wärmebehandlung eintreten gelassen werden kann. Dies hat auch den ganz erheblichen Vorteil, den Verbrauch an Veresterungskatalysator und Polymerisationsinhibitor beim Veresterungsprozess herabzusetzen, da diese Stoffe nicht verworfen werden, sondern im Kreislauf mit dem wärmebehandelten Oligomerrückstandstrom zu der Veresterungsvorrichtung zurückgeführt werden.

Die Rückführung des wärmebehandelten Materials zu der Veresterungsvorrichtung erfordert keine besonderen Techniken. Man führt das Material einfach in den Fuss der Veresterungsvorrichtung ein oder, wenn gewünscht, einem der Böden der Destillierkolonne zu, wenn die Veresterung in einer mit einer Kolonne versehenen Destillations-Reaktionsvorrichtung erfolgt. Beim Verestern in einem einfachen Kessel wird der wärmebehandelte Oligomerrückstand am bequemsten der Reaktionscharge für eine folgende Veresterung einverleibt.

Es empfiehlt sich jedoch besonders, die Veresterung in einer kontinuierlich arbeitenden Destillations-Reaktionsvorrichtung mit aufgesetzter bzw. darüber angeordneter, kontinuierlich arbeitender Destillierkolonne durchzuführen, durch welche das Acrylatprodukt kontinuierlich im Masse seiner Bildung abdestilliert wird, wobei die Wärmebehandlung an einem Strom durchgeführt wird, den man kontinuierlich vom Kolonnenfuss

abzieht, und das wärmebehandelte Material dann wieder in den Kolonnenfuss eingeführt wird.

Die Wärmebehandlung selbst kann diskontinuierlich durchgeführt werden, wie durch einfaches Erhöhen der Temperatur in einer einfachen Reaktionsvorrichtung des Kesseltyps, nachdem das Produktacrylat im Verlaufe des Veresterungszyklus im wesentlichen vollständig entnommen worden ist, oder auch kontinuierlich in Verbindung mit einem kontinuierlichen Veresterungsprozess (bevorzugt). Zur bevorzugten, kontinuierlichen Behandlung pumpt man den Veresterungsrückstand durch einen Wärmetauscher, in dem er auf die empfohlene Temperatur von mindestens etwa 200°C bei genügendem Druck erhitzt wird, um das Material in der Flüssigphase zu halten, und lässt dann das Material, das noch eine Temperatur von mindestens etwa 200°C hat, wie oben beschrieben, vor der Wiedereinführung in die Veresterungsvorrichtung eine begrenzte Zeit verweilen. Die gewünschte Verweilzeit bei Reaktionstemperatur lässt sich erzielen, indem man für die Erhitzungsstufe einen Wärmetauscher genügender Grösse verwendet, um die gewünschte Verweilzeit zu ergeben. Andererseits kann man bei Einsatz eines Wärmetauschers, dessen Grösse für eine genügende Verweilzeit nicht ausreicht, das vom Wärmetauscher abströmende Gut durch einen einfachen, langgezogenen Behälter führen, der eine adäquate Verweilzeit ergibt. Dieser Behälter kann ein Zylinder, ein mit Leitblechen versehener Tank oder ein Stück isolierte und/oder beheizte Leitung sein, die den Wärmetauscher mit der Veresterungs-Reaktionsvorrichtung verbindet.

Auf Kosten einer verminderten Umwandlung je Durchgang bei der Wärmebehandlung kann, wie oben erwähnt, auch die Erhitzungstemperatur etwas unter 200°C und die Verweilzeit etwas unter 1 oder 2 Min. liegen. Eine beträchtliche Umwandlung ergibt sich auch schon bei z. B. derart niederen Temperaturen wie etwa 180°C und Verweilzeiten von 10 Min. oder darunter (bei dieser niederen Temperatur). Bei Temperaturen von über etwa

200° C wird eine beträchtliche Umwandlung bei Wärmebehandlungs-Verweilzeiten von sogar unter einer Minute erhalten.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

B e i s p i e l 1

Aus einer Veresterungsvorrichtung, in der n-Butanol mit Acrylsäure zur Bildung von Butylacrylat umgesetzt worden war, wurde nach Entfernung eines Teils des Butylacrylats und nicht umgesetzten Butanols ein hochsiedender Rückstand erhalten, der ungefähr 36 Gew.% Butylacrylat, 36 Gew.% freie Acrylsäure, 1 bis 4 Gew.% freies n-Butanol, 8 Gew.% des (oben beschriebenen) Acrylsäure-Dimeren I, 18 Gew.% der n-Butylester des Dimeren I und Trimeren II und 1,5 Gew.% des Butoxybutyl-Dimeren IV enthielt. Ferner lagen ungefähr 2 Gew.% p-Toluolsulfonsäure, die als Katalysator bei der Veresterung verwendet worden war, und 2 Gew.% Hydrochinon vor, ein Inhibitor gegen Vinylpolymerisation, der ebenfalls bei der Acrylatveresterung eingesetzt worden war.

Diese Mischung wurde im Verlaufe von etwa 2 Min. auf 220° C erhitzt und dann weitere etwa 8 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Während der Erhitzung und des folgenden Verweilens wurde ein genügender Druck aufrechterhalten (ungefähr 4 ata), um ein Verdampfen irgendeines der der Erhitzung unterworfenen Materialien zu verhindern.

Das wärmebehandelte Material wurde dann auf ungefähr 20° C abgekühlt und chromatographisch analysiert. Es zeigte sich, dass das nach dieser Wärmebehandlung vorliegende Produkt ungefähr 38 Gew.% monomere Acrylsäure, 1 Gew.% n-Butanol, 44 Gew.% monomeres Butylacrylat und 16 Gew.% nicht umgewandelte, oligomere Stoffe enthielt.

B e i s p i e l 2

Aus einer Veresterungsvorrichtung, in der n-Butanol mit Acrylsäure zur Bildung von Butylacrylat umgesetzt worden war, wurde nach Entfernung eines Teils des Butylacrylats und nicht umgesetzten Butanols ein hochsiedender Rückstand erhalten, der ungefähr 40 Gew.% Butylacrylat, 32 Gew.% freie Acrylsäure, 1 bis 4 Gew.% freies n-Butanol, 5 Gew.% des (oben beschriebenen) Acrylsäure-Dimeren I, 13 Gew.% der n-Butylester des Dimeren I und Trimeren II und 1,3 Gew.% des Butoxybutyl-Dimeren IV enthielt. Ferner lagen ungefähr 2 Gew.% p-Toluolsulfonsäure, die als Katalysator bei der Veresterung verwendet worden war, und 2 Gew.% Hydrochinon vor, ein Inhibitor gegen Vinylpolymerisation, der ebenfalls bei der Acrylatveresterung eingesetzt worden war.

Diese Mischung wurde im Verlaufe von etwa 1 Min. auf 250° C erhitzt und dann weitere etwa 4 Min. auf dieser Temperatur gehalten. Während der Erhitzung und des folgenden Verweilens wurde ein genügender Druck aufrechterhalten (ungefähr 7 ata), um ein Verdampfen irgendeines der der Erhitzung unterworfenen Materialien zu verhindern.

Das wärmebehandelte Material wurde dann auf ungefähr 20° C abgekühlt und chromatographisch analysiert. Es zeigte sich, dass das nach dieser Wärmebehandlung vorliegende Produkt ungefähr 40 Gew.% monomere Acrylsäure, 1 Gew.% n-Butanol, 40 Gew.% monomeres Butylacrylat und 10 Gew.% nicht umgewandelte, oligomere Stoffe enthielt.

B e i s p i e l 3

n-Butanol und Acrylsäure wurden kontinuierlich in einer Reaktionsvorrichtung der Destillationsbauart verestert, die einen Reaktionskessel und eine darüber angeordnete Kolonne für Azeotrop-Destillation von 100 mm Durchmesser aufwies, die

35 Böden hatte und mit einem Rückflusskühler und so mit einer Destillatvorlage ausgerüstet war, dass diese als Dekantiereinrichtung zur Abtrennung einer Organischester-Produktphase von einer wässrigen Phase arbeitete, welche auch kleine Mengen an Butylacrylat und n-Butanol enthielt. Die Kolonne wurde bei einem Kopfdruck von ungefähr 300 mm Hg abs. betrieben. Die Fusstemperatur, d. h. die Temperatur in dem unten befindlichen und mit einem beheizten Reboiler versehenen Reaktionskessel betrug ungefähr 100° C.

Im Kolonnenbetrieb wurden überkopf Butylacrylat, n-Butanol und Wasser abdestilliert, und das gesamte überkopf abgenommene Kolonnenprodukt wurde gemessen und chemisch analysiert. Es enthielt 457 g n-Butylacrylat und 187 g n-Butanol pro Stunde.

Die Veresterungsbeschickung wurde kontinuierlich in den Kolonnenfuss, d. h. in den unten befindlichen Reaktionskessel eingeführt, und zwar mit 546 g n-Butanol/Std. und 395 g Acrylsäure (Acidum glaciale)/Std.

Im Kessel am Kolonnenfuss wurde kontinuierlich eine Methylsulfonsäure-Konzentration von ungefähr 2 Gew.% aufrechterhalten. Als Inhibitor gegen Vinylpolymerisation wurde Hydrochinon in den Kolonnenkopf kontinuierlich mit 100 g/Std. in Form einer 2,3%igen, wässrigen Lösung eingeführt.

Von der in dieser Weise arbeitenden Kolonne wurde ohne Anwendung der vorliegenden Erfindung kontinuierlich mit ungefähr 155 g/Std. ein hochsiedender Rückstand abgezogen, der chemisch als dimere und trimere Oligomere gebunden ungefähr 9,3 % der ursprünglich zugeführten Acrylsäure und 2,7 % des ursprünglich zugeführten n-Butanols enthielt. Der Rückstand enthielt ferner, in Form von Monomeren, ungefähr 2,3 % der ursprünglich zugeführten Acrylsäure und 3 % des ursprünglich zugeführten n-Butanols. Diese Monomeren, zum Teil freie Säure

und freier Alkohol und zum Teil monomeres Butylacrylat, wären theoretisch aus dem Rückstand gewinnbar, was aber zur Abtrennung von den oligomeren Stoffen eine spezielle Behandlung, z. B. Gasabstreifung, erfordern würde. Dieser abgezogene Rückstand setzte sich aus ungefähr 29 Gew.% Oligomeren, 47 Gew.% monomerer Acrylsäure, 5 Gew.% n-Butanol, 17 Gew.% Butylacrylat, 4 Gew.% Wasser, 2 bis 3 Gew.% Methylsulfonsäure und 2 bis 3 Gew.% Hydrochinon zusammen.

B e i s p i e l 4

Es wurde das gleiche Reaktionssystem wie in Beispiel 3 eingesetzt, das aber zusätzlich mit einem System zur Wärmebehandlung des Destillationsrückstands versehen war, das

- a) eine Einrichtung aufwies, um kontinuierlich einen Rückstandsstrom vom Veresterungskessel durch einen Erhitzer zu pumpen, in dem der abgezogene Strom auf eine gelenkte Temperatur erhitzt wurde,
- b) einen zylinderförmigen Behälter, in dem sich der abgezogene und erhitzte Rückstand die gewünschte Zeit auf der gewünschten Temperatur halten liess, und
- c) eine Verbindung für die Rückführung des wärmebehandelten Materials aus dem Verweilbehälter zum Veresterungskessel,
- d. h. es wurde ein von dem Reaktionskessel abzogener Rückstandsstrom durch einen Wärmetauscher und dann durch einen Verweilbehälter und hierauf zurück in die Veresterungsvorrichtung gepumpt.

Dieses Reaktionssystem, dem wie in Beispiel 3 n-Butanol mit 624 g/Std. und Acrylsäure mit 482 g/Std. zugeführt wurde, lieferte organisches Destillat mit 936 g/Std.

Der Rückstand in der Veresterungsvorrichtung, der, auf das Gewicht bezogen, etwa 28 % Oligomere, 42 % monomere Acrylsäure, 3 % n-Butanol, 18 % Butylacrylat, 3 % Wasser, 2 % Methylsulfonsäure und 2 % Hydrochinon enthielt, wurde mit

1800 g/Std. abgezogen und durch den Rückstandserhitzer gepumpt und in diesem auf ungefähr 230°C erhitzt. Das den Erhitzer verlassende, erhitzte Material wurde durch den Verweilbehälter geleitet, der eine einer Verweilzeit von ungefähr 10 Min. entsprechende Grösse hatte und in dem ein Druck von ungefähr 7 ata aufrechterhalten wurde. Aus dem Verweilbehälter wurde das wärmebehandelte Material dann zu der Veresterungsvorrichtung zurückgeführt.

Zur Vermeidung einer un gelenkten Ansammlung von Feststoffen in dem Reaktionskessel wurde von diesem zusätzlich zu dem obengenannten Rückstands-Anteil von 1800 g/Std. kontinuierlich ein Reinigungsstrom mit 57 g/Std. abgezogen.

Unter Betrieb der Veresterungs-Destillationsvorrichtung und des Rückstands-Wärmebehandlungssystems in der obigen Weise ergab die chromatographische Analyse des behandelten, den Verweilbehälter verlassenden und zur Veresterungsvorrichtung zurückgeführten Materials einen Gehalt, auf das Gewicht bezogen, von ungefähr 1 % an n-Butanol, 42 % an monomerer Acrylsäure, 30 % an monomerem Butylacrylat und 20 % an Acrylat-Oligomeren, die nicht in monomere Stoffe umgewandelt worden waren. Das in dem vom Kolonnenkopf abgezogenen Destillat gewonnene, monomere Butylacrylat entsprach 770 g/Std. im Vergleich zu 457 g/Std. in Beispiel 3 ohne Rückstands-Wärmebehandlung. Der Netto-Anfall an Oligomeren betrug 16 g/Std. im Vergleich zu 45 g/Std. in Beispiel 3. Von der dem Reaktionssystem insgesamt zugeführten Acrylsäure wurden ungefähr 88 % am Kolonnenkopf als monomeres Butylacrylat gewonnen, während ohne die Rückstandswärmebehandlung (in Beispiel 3) in dieser Weise nur 67 % gewonnen wurden.

Von dem anfänglich in das Reaktionssystem eingeführten n-Butanol wurden 72 % am Kolonnenkopf als n-Butylacrylat gewonnen, während 23 % als freies, für den erneuten Einsatz geeignetes n-Butanol wiedergewonnen wurden. Die Arbeitsweise

nach Beispiel 3 ohne Rückstands-Wärmebehandlung führte zur Bildung eines Kolonnendestillats, das Butylacrylat in einer 52 % des ursprünglich zugeführten Butanols äquivalenten Menge sowie freies Butanol in einer Menge enthielt, die 36 % des ursprünglich zugeführten äquivalent war.

B e i s p i e l 5

Aus einem Reaktionssystem, in dem 2-Äthylhexanol mit Acrylsäure zur Bildung von 2-Äthylhexylacrylat verestert wurde, wurde nach Arbeitsstufen, zu denen eine Destillation des Reaktionsproduktes zwecks Gewinnung von gereinigtem 2-Äthylhexylacrylat-Monomerem gehörte, ein Destillationsrückstand erhalten, der im wesentlichen aus 2-Äthylhexylacrylat, Oligomeren von 2-Äthylhexanol und Acrylsäure und ungefähr 1500 ppm Phenothiazin (als Inhibitor gegen Vinylpolymerisation während der Veresterung eingesetzt) bestand. Das Material enthielt ungefähr 10,8 Gew.% monomeres 2-Äthylhexylacrylat, Rest im wesentlichen Oligomere.

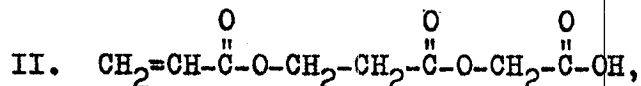
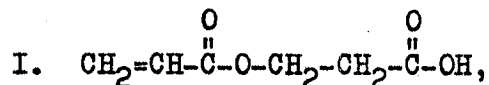
Dieser Destillationsrückstand wurde mit ungefähr 2 Gew.% Benzolsulfonsäure versetzt und das Material dann auf 230° C erhitzt und 10 Min. bei ungefähr 7 ata auf dieser Temperatur gehalten.

Am Ende des Erhitzungszeitraums wurde das angefallene, wärmebehandelte Material analysiert, wobei sich als Folge der Wärmebehandlung eine Erhöhung des Gehaltes an monomerem 2-Äthylhexylacrylat auf 30,5 Gew.% und ferner auf Grund ebenfalls der Wärmebehandlung ein Vorliegen von ungefähr 1,5 Gew.% an freiem 2-Äthylhexanol ergab. Das wärmebehandelte Material eignete sich zur Wiedereinverleibung in die als Beschickung für die Veresterung eingesetzte Mischung von Alkohol und Acrylsäure.

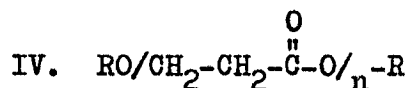
Bei Vorlage von 1 (anstatt 2) % Benzolsulfonsäure in dem Material vor der Wärmebehandlung ergaben sich ähnliche Resultate wie oben, wobei aber die Umwandlung von Oligomerem in Monomeres etwas geringer als beim Einsatz von 2 % Benzolsulfonsäure war. So enthielt das wärmebehandelte Material hier 21,0 % monomeren Ester (anstatt 30,5 %).

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Verfahren zum Verestern von Acrylsäure mit einem Alkanol zur Bildung eines Esters der Acrylsäure mit dem Alkanol, wobei eine Bildung oligomerer Nebenprodukte auftritt, die von mindestens einem Glied der Gruppe



III. Ester von I und II mit dem Alkanol und



gebildet werden, worin R eine dem Alkanol entsprechende Alkylgruppe und n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, dadurch gekennzeichnet, dass man die oligomeren Nebenprodukte durch Erhitzen in einer Flüssigphase, die eine Wirkmenge an Inhibitor gegen Polymerisation des Vinyltyps enthält, auf eine Temperatur von mindestens etwa 180° C in ein Produkt überführt, das mindestens ein Glied der Monomeregruppe Acrylsäure, Alkanol wie oben und monomeres Acrylat des Alkanols enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man mit Alkanol mit 1 bis etwa 8 Kohlenstoffatomen arbeitet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkanol n-Butanol einsetzt und die oligomeren Nebenprodukte mindestens etwa 2 Min. bei einer Temperatur zwischen etwa 200 und 250° C erhitzt und hierbei unter genügendem Druck arbeitet, um im wesentlichen das gesamte

der Erhitzung unterworfenen Material in der Flüssigphase zu halten.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die oligomeren Nebenprodukte auf mindestens etwa 200°C erhitzt und dann etwa 2 bis 10 Min. auf einer Temperatur zwischen etwa 200 bis 250°C hält.
5. Verfahren zum Verestern von Acrylsäure mit einem Alkanol mit bis zu etwa 10 Kohlenstoffatomen zur Bildung des Acrylatesters des Alkanols unter (a) Einführen von Acrylsäure und des Alkanols in eine Destillations-Reaktionsvorrichtung, (b) Umsetzen des Alkanols und der Acrylsäure in der Reaktionsvorrichtung in Gegenwart einer Wirkmenge an einen Inhibitor gegen Polymerisation des Vinyltyps darstellendem Material und (c) Abdestillieren eines den Acrylatester enthaltenden Produktdampfes aus der Reaktionsvorrichtung, während im Fuss der Destillations-Reaktionsvorrichtung ein Rückstand gebildet wird, der aus Acrylsäure im Verlaufe der Veresterung gebildete, esterartige Oligomere enthält, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen Teil der in dem Rückstand enthaltenen Oligomeren durch Erhitzen des Rückstands in Flüssigphase und in Gegenwart einer Wirkmenge an einen Inhibitor gegen Polymerisation des Vinyltyps darstellendem Material auf eine Reaktionstemperatur von mindestens etwa 180°C und dann mindestens etwa 2 Min. Verweilen des erhitzten Rückstands bei dieser Reaktionstemperatur in ein Produkt überführt, das mindestens ein Monomerenglied der Gruppe Acrylsäure und Acrylatester wie oben enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man den Rückstand nach den Erhitzungs- und Verweilstufen zur Reaktionsvorrichtung als Beschickung für die Herstellung weiterer Anteile an dem Acrylatester zurückführt, wobei der Rückstand mindestens etwa 2 Min. bei einer

Temperatur zwischen etwa 200 und 250° C erhitzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man in den Erhitzungs- und Verweilstufen den gleichen Inhibitor wie bei der Veresterung einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Veresterung in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators durchführt, wobei der Katalysator während der Erhitzungs- und Verweilstufen in dem Rückstand vorliegt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkanol n-Butanol einsetzt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man Veresterungskatalysator aus der Gruppe Mineralsäuren und Sulfonsäuren einsetzt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man Inhibitor aus der Gruppe Hydrochinon, p-Methoxyphenol und Phenothiazin verwendet, wobei der Inhibitor während der Erhitzungs- und Verweilstufen in dem der Behandlung unterworfenen Rückstand in einer Konzentration von mindestens etwa 500 ppm vorliegt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man Inhibitor aus der Gruppe Hydrochinon und Phenothiazin verwendet.
13. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer Inhibitor-Konzentration von mindestens etwa 500 ppm arbeitet.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man mit einer Inhibitor-Konzentration von mindestens etwa 2 Gew.% arbeitet.

- - - - -